

PCT/FR2004/000896

REÇU 0:6 AOUT 2004

OMPI

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 19 MARS 2004

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS CONFORMÉMENT À LA RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE

THE P. LEWIS CO.

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécople : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpl.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08

N° de téléphone (facultatif)

Adresse électronique ifacultatif)

CERTIFICAT D'UTILITÉ



Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

N° de télécopie (facultatif)

BREVET D'INVENTION



Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54 Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire Réservé à l'INPI NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE REMISE DES PIÈCES DATE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE 11 AVRIL 2003 LIFU **75 INPI PARIS** CABINET LAVOIX N° D'ENREGISTREMENT 2, Place d'Estienne d'Orves 0304566 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 75441 PARIS CEDEX 09 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 1 1 AVR. 2003 PAR L'INPI Vos références pour ce dossier BFF 02/0461 (facultatif) Confirmation d'un dépôt par télécopie □ N° attribué par l'INPI à la télécopie Cochez l'une des 4 casés suivante NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet K Demande de certificat d'utilité Demande divisionnaire Demande de brevet initiale No ou demande de certificat d'utilité initiale Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale Date TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Utilisation de dispersants pour améliorer le maintien de fluidité de béton. Pays ou organisation DÉCLARATION DE PRIORITÉ Date | | | | | | | N° OU REOUÊTE DU BÉNÉFICE DE Pays ou organisation LA DATE DE DÉPÔT D'UNE Date **DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE** Pays ou organisation S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases) 🔀 - Personne morale Personne physique CHRYSO Nom ou dénomination sociale Prénoms Société par actions simplifiée Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF 19 Place de la Résistance Rue · **Domicile** Code postal et ville 92440 ISSY LES MOULINEAUX siège Pays Française Nationalité



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2



	Réservé à l'INPI		•	•		
REMISE DES PIÈCES	11000110 4 1111.1					
DATE 11 A	VRIL 2003					
75 INP	PI PARIS					
N° D'ENREGISTREMENT	0304566	5		DB E40 W / 210502		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR	L'INPI	de a la calabana mai matai da d	and the second state of th	D8 540 W / 210502		
MANDATAIRI	E (sUj a Heli) - t			The same of the sa		
Nom						
Prénom			,			
Cabinet ou So	ciété	CABINET LAVOIX				
•	permanent et/ou			ì		
de lien contra	ctuel	2 11262 4/22	tienne d'Orves			
	Rue	N brace d. Es	cienne d'Oives			
Adresse	Code postal et ville	75441 PAR	IS CEDEX 09			
	Pays	FRANCE				
N° de télépho	one (facultatif)	01 53 20 14				
N° de télécop	nie (facultatif)	01 48 74 54				
Adresse élect	ronique <i>(facultatif)</i>		net-lavoix.com	and the second s		
7 INVENTEUR	(S)	Coloradoradoradoradora	ont nécessairement des	personnes physiques		
1	urs et les inventeurs	☐ Oui ☐ Non: Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)				
	es personnes	Uniquement pour une demande de brevet (v.compris division et transformation).				
8 RAPPORTED	E RECHERCHE	ACASTERNAL STREET, CONTRACTOR OF	rune demande de di eve			
	Établissement immédiat					
	ou établissement différé			ffe thank aller wêwer love women dênêt		
Paiement éch	nelonné de la redevance	Uniquement pour	les personnes physiques	effectuant elles-mêmes leur propre dépôt		
	(en deux versements)	□ Non				
1796			ır les personnes physiqu	05		
9 RÉDUCTION DES REDEV						
DES NEDEV	ANGLO	Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la				
		décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG				
SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		Cochez la case si la description contient une liste de séquences				
Le support él	ectronique de données est joint					
La déclaration de conformité de la liste de						
séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe						
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				,		
SIGNATURE DU DEMANDEUR		B. DOMENEGO		VISA DE LA PRÉFECTURE		
OU DU MANDATAIRE		n° 00-0500		OU DE L'INPI		
	alité du signataire)	B. Dan	enego			
		1, 0	•			
		•				
1		·		/		

La présente invention concerne les dispersants pour bétons, et plus particulièrement l'utilisation d'un dispersant de type polycarboxylique pour prolonger le maintien de fluidité de compositions de béton. Elle concerne également de telles compositions de béton.

5

10

30

Les dispersants sont utilisés dans la préparation de matériaux à prise hydraulique afin de réduire la teneur en eau, tout en conservant un maintien de fluidité et/ou une faible perte par affaissement pendant la durée nécessaire pour leur mise en forme.

Ces dispersants sont parfois désignés comme réducteurs d'eau, fluidifiants, plastifiants ou encore, lorsqu'ils sont mis en œuvre avec un plus fort dosage, superplastifiants.

Ces additifs permettent d'obtenir des compositions de béton à la consistance souhaitée avec des teneurs réduites en eau et, par voie de conséquence, une amélioration de résistance mécanique des compositions de béton durci.

20 Ainsi, il est connu d'utiliser à titre dispersants des composés gluconates ou lignosulfonates. Cependant, ces dispersants permettent d'obtenir compositions de béton conservant leur fluidité pendant une durée limitée. Or lorsque le béton est préparé dans une centrale avant d'être acheminé sur le chantier sous 25 forme prête à l'emploi, il est souhaitable de pouvoir conserver le maintien de fluidité pour une durée allant jusqu'à 60 minutes, mieux 90 minutes, voire au-delà.

Un dosage plus important en dispersant risque toutefois d'entraîner des retards de prise du béton incontrôlés.

Par ailleurs, ces dispersants présentent comme inconvénient d'être efficace qu'à des températures très limitées. Ainsi, on constate qu'ils conduisent à des

résultats insatisfaisants à des températures élevées, par exemple de 30°C.

Enfin, il se révèle difficile d'obtenir une maniabilité satisfaisante lors de la mise en œuvre de ces dispersants dans des compositions de béton comprenant des ciments dits avec ajouts. Ces ciments sont notamment utilisés pour les bétons de classe B25 à B40.

Ces dernières années, des dispersants à base de polycarboxylates ont été développés.

Ainsi, la demande FR 2 776 285 décrit des dispersants obtenus par estérification partielle d'un acide polycarboxylique avec un polyéther pour des compositions de ciment.

10

15

20

25

30

Le but de la présente invention est donc de proposer un dispersant permettant de prolonger le maintien de fluidité de compositions de béton ayant une valeur de slump comprise entre 12 et 20 cm.

Un autre but est de proposer un tel dispersant qui soit polyvalent, et notamment compatible avec des compositions de béton comportant différents types de ciment.

Un autre but est de proposer un tel dispersant qui soit efficace à une température comprise entre 2 et 30°C.

La présente invention repose sur la constatation que l'utilisation de polycarboxylates spécifiques dans les compositions de béton ayant une valeur de slump comprise entre 12 et 20 cm permet de prolonger significativement leur maintien de fluidité sans pour autant présenter les inconvénients des dispersants de l'art antérieur.

La valeur de slump permet d'évaluer la plasticité et donc la maniabilité d'une composition de béton. Elle est déterminée en mesurant l'affaissement d'un échantillon de béton humide coulé dans un récipient

conique spécifique (cône d'Abrhams) puis démoulé. La valeur du slump diminue alors avec l'hydratation du béton, et le temps. Ainsi, on distingue des valeurs de slump à l'état frais (TO) de celles à 30, 60 ou 90 minutes.

Ainsi, on entend dans le cadre du présent exposé par le terme « maintien de fluidité » le fait qu'une composition de béton présente une valeur de slump après 90 minutes (T90) d'au moins 60%, de préférence 70% et encore mieux 80% de la valeur de slump à l'état frais (TO).

Plus précisément, l'invention pour objet l'utilisation de polycarboxylates de polyoxyalkylène comprenant au moins 50%, de préférence au moins 75% en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2) représentées par les formules suivantes :

$$-CH_{2} - C$$

$$COOX$$

$$-CH_{2} - C$$

$$-CH_{2} - C$$

$$-CH_{2} - C$$

$$COO(C_{2}H_{4}O)n(C_{3}H_{6}O)m - R$$

$$(1)$$

dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, métal alcalin, un métal alcalino-terreux ammonium, lesdites unités structurelles (1) pouvant être identiques ou différentes; n est un nombre variant de 0 à 120, m est un nombre entier variant de 0 à

(2)

25

10

100 avec m<n, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène, R représente un groupe alkyle ou alcényle de 1 à 24, de préférence 1 à 18 atomes de carbone, lesdites unités structurelles (2) pouvant être identiques ou différentes; le rapport du nombre d'unités structurelles (2), sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2), étant compris entre 20 et 80%, de préférence entre 40 et 60%, seuls ou en mélange pour améliorer le maintien de fluidité de compositions de béton ayant une valeur de slump comprise entre 12 et 20 cm.

.5

10

15

20

25

Le polycarboxylate de polyoxyalkylène peut renfermer en outre au plus 50 %, de préférence au plus 25% en nombre d'unités structurelles autres que les unités structurelles (1) et (2). De préférence, il s'agit d'unités structurelles dérivées de l'acide méthacrylique (1)' et (2)'

$$-CH_{2} - C$$

$$COOX$$
(1)

$$CH_3$$
 $-CH_2 - C$
 $COO(C_2H_4O)n(C_3H_6O)m - R$

(2)

dans lesquelles n, m, X et R ont la signification données ci-dessus.

Avantageusement, le polycarboxylate de polyoxyalkylène comporte 5 à 45%, de préférence 5 à 20% en nombre d'unités structurelles (1)' et (2)'.

A titre d'exemple d'autres unités structurelles pouvant être présentes, on peut citer des unités formées à partir de monomères insaturés comprenant des groupement sulfonés ou des groupements d'esters d'alkyles. A titre de telles unités, on évitera cependant une présence excessive de monomères connus dans l'art pour engendrer un retard suffisamment marqué des temps de prise comme, par exemple, des monomères phosphonés ou phosphatés.

Conformément à une variante préférentielle de l'invention, le dispersant de type polycarboxylique comprend au moins 90% en nombre d'unités structurelles plus préférentiellement et (2), 100% d'unités structurelles (1) et (2), en ne prenant pas en compte les unités servant de terminaisons de chaîne liées aux méthodes d'amorçage de polymérisation et de contrôle de longueur de chaîne.

De préférence encore, le dispersant a une structure chimique présentant l'une ou plusieurs des caractéristiques qui suivent :

- m est égal à zéro;

5

10

15

30

- n est un nombre entier variant de 3 à 45 ;
- n est un nombre entier variant de 5 à 24 ;
- n est égal à zéro ;
- R représente un groupe alkyle ou alcényle de 1 à 18 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, oléyle, stéaryle ou palmitique.

De préférence, le dispersant présente un rapport du nombre d'unités structurelles (2), qui correspondent à des esters des unités structurelles (1), sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2), qui est compris entre 20 et 80%, de préférence entre 40 et 60%. Les mêmes préférences s'appliquent aux unités structurelles (1)' et (2)' éventuellement présentes dans la limite de 50 % en nombre.

Selon un mode particulier de l'invention, le dispersant comprend 0,1 à 2%, en particulier 0,5 à 1,5% d'unités structurelles (2) présentant l'une au moins parmi les caractéristiques suivantes :

- n est supérieur à 45 ;

5

20

25

30

- m est différent de 0 ;
- R représente un groupe alkyle ou alcényle de 6 à 24 atomes de carbone.

La masse molaire moyenne en poids MW du dispersant 10 utilisé selon l'invention, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique avec un étalonnage polyéthylène glycol varie généralement d'environ 7000 à 50000 g/mole.

Le dispersant est habituellement utilisé sous forme liquide.

Ainsi, selon un autre aspect de l'invention, le dispersant utilisé se présente sous forme de solution aqueuse de 20 à 40% d'extrait sec.

Avantageusement, la quantité de dispersant, additionné à la composition de béton, est comprise entre 0,2 et 0,8% en liquide, en particulier entre 0,25 et 0,75% en liquide, par rapport à la quantité de ciment.

L'indication « en liquide » se réfère à la quantité en poids de dispersant formulé. Ainsi, pour une formulation à 30 % d'extrait sec, le dispersant est généralement ajouté à raison de 0,05 à 0,3, de préférence 0,06 à 0,24, et en particulier 0,075 à 0,225 % en poids par rapport à la quantité de ciment.

Divers autres additifs connus de l'homme de l'art pour les compositions de béton peuvent entre outre être ajoutés à ces compositions de béton frais. A titre d'exemple, on peut citer des accélérateurs de prise, les entraîneurs d'air, les antimousses ou les retardateurs de prise.

Les compositions de béton peuvent comprendre à

Selon un mode particulier de l'invention, le dispersant comprend 0,1 à 2%, en particulier 0,5 à 1,5% d'unités structurelles (2) présentant l'une au moins parmi les caractéristiques suivantes :

- n est égal à 0 ;

5

20

25

30

- m est différent de 0 ;
- R représente un groupe alkyle ou alcényle de 6 à 24 atomes de carbone.

La masse molaire moyenne en poids MW du dispersant 10 utilisé selon l'invention, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique avec un étalonnage polyéthylène glycol varie généralement d'environ 7000 à 50000 g/mole.

Le dispersant est habituellement utilisé sous forme liquide.

Ainsi, selon un autre aspect de l'invention, le dispersant utilisé se présente sous forme de solution aqueuse de 20 à 40% d'extrait sec.

Avantageusement, la quantité de dispersant, additionné à la composition de béton, est comprise entre 0,2 et 0,8% en liquide, en particulier entre 0,25 et 0,75% en liquide, par rapport à la quantité de ciment.

L'indication « en liquide » se réfère à la quantité en poids de dispersant formulé. Ainsi, pour une formulation à 30 % d'extrait sec, le dispersant est généralement ajouté à raison de 0,05 à 0,3, de préférence 0,06 à 0,24, et en particulier 0,075 à 0,225 % en poids par rapport à la quantité de ciment.

Divers autres additifs connus de l'homme de l'art pour les compositions de béton peuvent entre outre être ajoutés à ces compositions de béton frais. A titre d'exemple, on peut citer des accélérateurs de prise, les entraîneurs d'air, les antimousses ou les retardateurs de prise.

Les compositions de béton peuvent comprendre à

titre de liant hydraulique différents types de ciments, tels que par exemple les ciments CEM I, CEM II. Parmi ceux-ci, les ciments CEM I ne comportent pas d'ajouts. Il est néanmoins possible d'additionner des ajouts comme les laitiers, les cendres volantes, les fillers calcaire, les fillers siliceux à ces ciments. Les compositions de béton peuvent être des bétons de classes de résistances différentes, tel que les B25, les B30, les B35 ou encore les B40.

10 L'invention a également pour objet une composition de béton frais ayant une valeur de slump T0 comprise entre 12 et 20 comprenant le dispersant tel que décrit ci-dessus.

Divers procédés de fabrication du dispersant 15 utilisé dans le cadre de l'invention peuvent être envisagés.

Selon un premier mode de fabrication, le dispersant sélectionné peut être obtenu par copolymérisation d'un monomère a représenté par la formule A suivante avec au moins un monomère b, sélectionné parmi les composés représentés par la formule B suivante.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CH_2 = C \\ | \\ COO(C_2H_4O)n(C_3H_6O)m - R \\ | \\ CH_2 = C \\ | \\ COOX \end{array} \tag{a}$$

20

dans lesquelles X, n, m et R ont la signification donnée ci-dessus.

Selon un second mode de fabrication, le dispersant

peut être obtenu par estérification partielle, catalysée à l'aide d'une base, par réaction d'un acide polyacrylique avec un polyéther contenant un groupe hydroxyle pouvant réagir avec une fonction carboxylique, éventuellement salifiée, dudit acide polyacrylique de formule générale:

$HO-(C_2H_4O)n(C_3H_6O)m-R$

10

15

20

dans laquelle n, m et R sont tels que définis ci-dessus.

Dans le cadre du second mode de fabrication du dispersant, l'acide polyacrylique est obtenu par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins 50% en mole d'acide acrylique et au plus 50% en mole d'un co-monomère différent tel que l'acide méthacrylique. De préférence, il s'agit cependant de 100% d'acide acrylique sans tenir compte des extrémités.

La base généralement utilisée pour catalyser la réaction d'estérification partielle est un hydroxyde de métal alcalin, de préférence du sodium ou du lithium. On peut cependant également mettre en œuvre une autre base telle qu'une amine tertiaire.

Pour plus de détails concernant la préparation des dispersants, il est renvoyé à la demande de brevet FR 2 776 285.

Parmi ces procédés décrits, le procédé d'estérification partielle catalysée par une base est préféré. En effet, il semble que dans ce mode de fabrication la teneur en réactif résiduel soit très limitée.

Le dispersant tel que défini ci-dessus peut 30 utilisé seul ou en mélange. Il peut également utilisé combinaison avec d'autres dispersants en de . habituels, comme par exemple ceux issus condensation du formaldéhyde et de naphtalène sulfonée ou ceux issus de la condensation du formaldéhyde et de mélamine sulfonée, dès lors que ceux-ci ne manifestent aucun effet significatif sur le maintien de fluidité.

Les exemples non limitatifs ci-après illustrent la présente invention.

EXEMPLES

5

20

25

30

Préparation des dispersants

10 Premier mode de préparation

Selon le premier mode de préparation le dispersant est préparé par copolymérisation :

- d'acide acrylique, commercialisé par la société Sigma Aldrich ;
- avec un méthacrylate de méthyle polyéthylène glycol, de masse molaire moyenne en poids variable commercialisé par la société Sigma Aldrich.

Second mode de préparation

- Selon le second mode de préparation par estérification partielle, catalysé à l'aide d'une base, le dispersant sélectionné est obtenu en faisant réagir :
 - un acide polyacrylique de masse molaire moyenne en poids mesuré à 4000 g/mole dilué à 50% dans l'eau, indice d'acidité 333 mg KOH/g (Sokalan CP 10 S de chez BASF);
 - ou un acide polyméthacrylique de masse molaire moyenne en poids mesuré à 4000 g/mole dilué à 30% dans l'eau et obtenu par polymérisation de l'acide méthacrylique en présence d'acides thioglycolique catalysés par de l'eau oxygénée;
 - avec un méthoxypolyéthylène glycol de masse molaire de 350 g/mole (polyglycol M350 de chez Clariant).

Dispersants

Des dispersants de type polycarboxylate de polyoxyde d'éthylène A-F ont été préparés selon le second mode de préparation décrit ci-dessus. Leur composition massique est résumée dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1 Composition massique des dispersants

Dispersants	%PAA	%MPEG 350	%LiOH	Taux
				d'ester
A	61.10	38.18	0.76	30
В	57.41	41.87	0.71	35 [.]
С	54.05	45.28	0.67	4.0
D	51.27	48.09	0.64	45
E	48.68	50.72	0.60	5.0
· F	46.33	50.10	0.57	5.5

^{*} PAA : Sokalan CP 10 S ; MPEG 350 = polyglycol M350 ; procédé de 10 préparation selon FR 2 776 285.

Le polymère ainsi obtenu est anhydre et manipulable à température ambiante.

15 Formulation

20

25

Les dispersants A-F ainsi obtenus sont ensuite formulés. On ajoute à 30% en poids de dispersant 0,5% en poids de Noramox O2 (CECA) à titre de tensioactif. On ajoute également 0,5% en poids de tributylphosphate à titre d'agent antimoussant. Le pré-mélange est neutralisé à l'aide de lessive de soude jusqu'à une valeur de pH de 7 avant d'être complété à 100% avec de l'eau.

Exemple d'application

Les formulations des dispersants A, B, C, D, E et F

été incorporés dans une ci-dessus ont obtenues référence ayant B25 de la composition de béton composition suivante pour 1 m3:

5	Ciment CEM I 52.5 N	230 Kg
	Cendres volantes Cordemais	90 Kg
	Palvadeau 12.5/20	474.5 Kg
	Palvadeau 8/12.5	316 Kg
	Palvadeau 4/8	252.2 Kg
10	Palvadeau $0/4$ (% hum. = 3.9%)	643 Kg
	Eau	175 Kg

15

20

25

30

Afin d'évaluer la robustesse des dispersants, deux ciments de nature chimique différente ont été utilisés, à savoir le CEM I 52.5 N Saint Pierre La Cour et le CEM I 52.5 Le Havre. Les bétons sont réalisés suivant la norme NF EN 206-1 et T0 correspond au slump juste après la fin du malaxage qui de 55 secondes après ajout de l'eau.

A titre de comparaison, on a effectué les mêmes mélanges avec des plastifiants disponibles dans le commerce, le Chrysoplast CER, à base de gluconate de sodium (noté CER) et le Chrysoplast 209, à base de lignosulfonate de calcium (noté 209), disponibles chez Chryso.

Les tableaux 2 et 3 ci-après indiquent pour chacun des formulations de dispersant utilisées, le dosage, le rapport E/L et les valeurs de slump immédiatement après préparation (béton frais) (TO), à 30 minutes (T3O), à 60 minutes (T6O) et à 90 minutes (T9O).

Après 24 heures la résistance Rc des pièces obtenues a été déterminée à 10°C (norme NF P18-421).

L'ensemble des résultats est porté dans le tableau 2 pour le ciment CEM I 52.5 N Saint Pierre La Cour et au tableau 3 pour le ciment CEM I 52.5 N Le Havre.

Tableau 2 Béton à base de ciment CEM I 52.5 N Saint Pierre La Cour

TICILO DA COAL							
Formule	Dosage	E/L	Slump	Slump	Slump	Slump	Rc 24h à
	(%)	,	TO	T30	T60	T90	10°C (Mpa)
209	0.3	0.566	14.5	9.5	8	5.5	5.8
CER	0.3	0.566	16.5	11	9	. 8.5	4.8
A	0.3	0.558	15.5	14.5	13	10	*
В	0.3	0.582	16	16	16	15.5	. 4
C.	0.3	0.566	15.5	14.5	15.5	14.5	4.22
D	0.3	0.566	15.5	14	13.5	12.5	4.32
E	0.3	0.566	15	15	15	15	7.4
F	0.3	0.583	16	14	13	10	*

5

Tableau 3 Béton à base de ciment CEM I 52.5 N Le Havre

Formule	Dosage	E/L	Slump	Slump	Slump	Slump	Rc 24 h à
	. (용)		TO	T30	T60	T90	10°C (Mpa)
209	0.3	0.566	15.5	11	7.5	5.5	4.0
CER	0.3	0.547	16.5	12.5	9.5	7	2.3
A	0.3						
В	0.3	0.556	17.5	16.5	16	11	3.72
С	0.3	0.531	15.5	14	13	11	3.75
ם	0.3	0.566	16	15.5	12.5	12	3.13
E	0.3	0.547	16	16.5	14	12	5.0
F	0.3						

Les résultats mettent clairement en évidence que comparés à des dispersants classiques et dans des conditions opératoires comparables, les dispersants A à F permettent de prolonger notablement le maintien de la fluidité du béton. Ainsi, on constate que même après 90 minutes, les valeurs de slump mesurées représentent

encore au moins 60% de la valeur de slump mesurée à l'état frais. Généralement, ce ratio avoisine les 80%.

ailleurs, on constate que les dispersants utilisés selon l'invention n'affectent pas les autres propriétés du béton. Notamment, ils permettent valeurs conserver les de résistance comparables, voire supérieures à celles obtenues avec les dispersants conventionnels.

On constate enfin que les résultats sont tout à fait satisfaisants pour les différents types de ciment testés. Ainsi, l'utilisation de ces dispersants n'est pas limitée à un type de ciment particulier, mais ils sont robustes et peuvent être mis en œuvre pour des compositions de béton comportant des ciments de nature chimique différente.

10

REVENDICATIONS

1. Utilisation de polycarboxylates de polyoxyalkylène comprenant au moins 50% en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2) représentées par les formules suivantes :

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ -CH_{2} - C \\ | \\ COOX \end{array} \tag{1}$$

$$-CH_{2} - C \\ | \\ COO(C_{2}H_{4}O)n(C_{3}H_{6}O)m - R \\ \end{array} \tag{2}$$

- dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, 10 métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, lesdites unités structurelles (1) pouvant être identiques ou différentes ; n est un nombre entier variant de 0 à 120, m est un nombre entier variant de 0 à 100 avec m<n, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués 15 ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène, R représente un groupe alkyle ou alkényle de 1 à 24 atomes de carbone, lesdites unités structurelles (2) pouvant être identiques ou différentes ; le rapport du nombre d'unités structurelles (2) sur le nombre total 20 des unités structurelles (1) et (2) étant compris entre 80%, seuls ou en mélange, pour améliorer maintien de fluidité de compositions de béton ayant une valeur de slump TO comprise entre 12 et 20 cm pour.
 - 2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle les polycarboxylates de polyoxyalkylène comprennent au

moins 75% en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2).

- 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans 5 laquelle le rapport du nombre d'unités structurelles (2) sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2) est compris entre 40 et 60%.
- 4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3,
 10 dans laquelle m est égal à zéro.
 - 5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle n est un nombre entier variant de 3 à 45.
- 6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle n est un nombre entier variant de 5 à 24.
- 7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle R représente un groupe alkyle ou alcényle 20 de 1 à 18 atomes de carbone.

25

- 8. Utilisation selon la revendication 7, dans laquelle R est une entité méthyle, éthyle, propyle, butyle, oléyle, stéaryle, palmityle.
- 9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle dans 0,1 à 2% d'unités structurelles (2), n est supérieur à 45 et/ou n est égal à zéro et/ou m est différent de 0 et/ou R représente un groupe alkyle ou alcényle de 6 à 24 atomes de carbone.
- 10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène présente en outre au plus 50 % en nombre d'unités

structurelles (1)' et (2)' représentées par les formules suivantes :

$$CH_3$$
 $-CH_2 - C$
 $COOX$
 CH_3
 $-CH_2 - C$
 $COO(C_2H_4O)n(C_3H_6O)m - R$
 (2)

5

dans lesquelles n, m, X et R ont la signification donnée à la revendication 1.

- 10 11. Utilisation selon la revendication 10, dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène présente 5 à 45 % en nombre d'unités structurelles (1)' et/ou (2)'.
- 12. Utilisation selon la revendication 10 ou 11, dans 15 laquelle le rapport du nombre d'unités structurelles (2)' sur le nombre total des unités structurelles (1)' et (2)' est compris entre 40 et 60%.
- 13. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12, 20 dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène présente une masse moléculaire est comprise entre 7000 et 50000 g/mol.
- 14. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 13, 25 dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène se présente sous forme de solution aqueuse à 20 à 40% d'extrait sec.

15. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 14, dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène est ajouté à la composition de béton à raison de 0,2 à 0,8% en liquide par rapport au ciment.

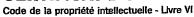
5

16. Composition de béton frais ayant une valeur de slump T0 de 12 à 20 et comprenant le dispersant spécifié dans les revendications 1 à 15.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ





DÉPARTEMENT DES BREVETS

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .4. / 2.

INV

.6 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54 (À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

OB 113 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BFF 02/0461				
N° D'ENREGISTI	REMENT NATIONAL	10304566				
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)						
Utilisat béton.	ion de dispers	ants pour améliorer le maintien de fluidité d	le			
		. •				
:		• •				
<u>:</u>			-			
LE(S) DEMANDE	EUR(S):		ĺ			
CHRYSO						
	•					
		•				
		·				
DEGIGNE/NT) F	EN TANT QU'INVENTEUR	(S) :	.			
	THE GO HELLEN	(~)				
Nom .		DUBOIS-BRUGGER				
Prénoms		Isabelle				
Adresse	Rue	6, rue du Viaduc				
	Code postal et ville ·	TOTAL TOTAL TOTAL TOTAL TRANSFER TOTAL TOT	<u>; </u>			
Société d'appartenance (facultatif)						
2 Nom		GRATAS				
Prénoms		Mathieu				
Adresse	Rue	12, rue d'Ansonville				
	Code postal et ville	LILI 45300 ROUVRES ST JEAN FRANCE				
Société d'ap	partenance (facultatif)					
3 Nom		MOSQUET				
Prénoms		Martin				
Adresse	Rue	6, allée du clos de l'ardoise				
	Code postal et ville	45300 DADONVILLE FRANCE	1			
	partenance (facultatif)					
S'il y a plus	de trois inventeurs, utilisez p	olusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pag	ges.			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Paris, le 11 avril 2003	•			
		B. DOMENEGO n° 00-0500				



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .2. / 2.

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

éphone : 33 (1)	53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 8	6 54 Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 113 W / 270601
Jos références pour ce dossier (facultatif)		BEE 02/0461
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0304566
	NVENTION (200 caractères ou es	spaces maximum)
	sation de dispers	ants pour améliorer le maintien de fluidité de
LE(S) DEMA	NDEUR(S) :	
CHRYS	O	
_		
DESIGNE(N	T) EN TANT QU'INVENTEUI	R(S):
Nom Nom		MALBAULT
Prénoms		Olivier
Adresse		137, rue de la Ferté Alais
	Code postal et ville	91820 BOUTIGNY SUR ESSONNE FRANCE
	d'appartenance (facultatif)	
2 Nom		
Prénom	s .	
Adresse		
	Code postal et ville	
	d'appartenance (facultatif)	
3 Nom		
Prénom	ns	
Adresse		
<u> </u>	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		Live Latinus en hout à droite le Nº de la nage suivi du nombre de nages
S'il y a	plus de trois inventeurs, utilisez	plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.
DU (DI	ET SIGNATURE(S) ES) DEMANDEUR(S) I MANDATAIRE et qualité du signataire)	Paris, le 11 avril 2 PCT/FR2004/000896

B. DOMENEGO n° 00-0500